



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 11 960 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
C 08 F 212/32
C 08 F 212/08

21 Aktenzeichen: 199 11 960.0
22 Anmeldetag: 17. 3. 1999
43 Offenlegungstag: 21. 9. 2000

DE 199 11 960 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

72 Erfinder:
Oepen, Sabine, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Schneider, Michael, Dr., 67434 Neustadt, DE;
Gausepohl, Hermann, Dr., 67112 Mutterstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von Stilben/Styrol-Copolymeren

57 In einem Verfahren zur Herstellung von Copolymeren auf Basis von 1,2-Diphenylethen und Styrol durch Polymerisation der Monomere
a) 1 bis 63 Gew.-% 1,2-Diphenylethen, in dem die aromatischen Kerne durch bis zu 5 C₁₋₁₂-Alkylreste substituiert sein können, als Komponente A,
b) 37 bis 99 Gew.-% Styrol, in dem der aromatische Kern durch bis zu 5 C₁₋₁₂-Alkylreste substituiert sein kann, als Komponente B,
c) 0 bis 50 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere als Komponente C,
wobei die Gesamtmenge der Komponenten A, B und C 100 Gew.-% ergibt, legt man die Komponente A und ein Polymerisationsstarter vor und dosiert die Komponenten B gegebenenfalls C kontinuierlich in das Polymerisationsgemisch zu.

DE 199 11 960 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren auf Basis von 1,2-Diphenylethen, insbesondere trans-1,2-Diphenylethen (trans-Stilben) und Styrol.

- 5 Stilben/Styrol-Copolymeren können in der Technik bei Polystyrol-Anwendungen eingesetzt werden, die eine höhere Wärmeformbeständigkeit fordern.

Die Polymerisation von trans-Stilben und Styrol ist im Prinzip bekannt. In Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Letters, Vol. 2, 1964, Seiten 1121 bis 1125 ist die anionische Polymerisation von Styrol mit trans-Stilben beschrieben. Die Polymerisation wurde dabei unter Verwendung von n-Butyllithium bei einer Temperatur von 60°C für 1 bis 9
10 Tage durchgeführt. Dabei wurden jedoch nur styrolreiche Copolymere erhalten. Die Polymere konnten durch Extraktion isoliert werden. Bei der Copolymerisation in Benzol wurde ein Produkt in einer Ausbeute von 72% erhalten, das einen Erweichungspunkt von 148°C und eine reduzierte Viskosität von lediglich 0,12 dl/g aufwies.

In Bull. Chim. Soc. Jap. Vol. 41, Seiten 1940 bis 1944 (1968) ist die Umsetzung von trans-Stilben und Styrol mit n-Butyllithium beschrieben. Als Lösungsmittel kamen THF und Benzol zum Einsatz. Die Monomere und der Initiator wurden gemischt und umgesetzt. Das erhaltene Produkt wies eine Viskosität in Benzol von $C = 1,0$ g/dl bei 30°C auf. Die
15 Ausbeute in THF betrug 68%. Bei der Umsetzung in Benzol ergab sich eine Ausbeute von lediglich 24%.

Für technische Anwendungen benötigt man trans-Stilben/Styrol-Copolymer mit einem hohen Anteil an trans-Stilben, das ein hohes Molekulargewicht und eine hohe Glasatemperatur aufweist. Der Erweichungspunkt bzw. die Glasatemperatur sollte vorzugsweise mindestens 120°C, besonders bevorzugt mindestens 130°C betragen. Die Ausbeute sollte vorzugsweise mindestens 70% betragen. Die Grenzviskosität, gemessen in Toluol bei 30°C, sollte vorzugsweise mindestens 0,6 dl/g betragen. Vorzugsweise sollten die Copolymere ein Molekulargewicht M_w von mindestens 100 000 g/mol aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Copolymeren auf Basis von 1,2-Diphenylethen und Styrol, das zu technisch verwendbaren Copolymeren führt, die vorzugsweise die vorstehend angegebenen Anforderungen erfüllen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren auf Basis von 1,2-Diphenylethen und Styrol durch Polymerisation der Monomere

- 30 a) 1 bis 63 Gew.-% 1,2-Diphenylethen; in dem die aromatischen Kerne durch bis zu 5 C_{1-12} -Alkylreste substituiert sein können, als Komponente A,
b) 37 bis 99 Gew.-% Styrol, in dem der aromatische Kern durch bis zu 5 C_{1-12} -Alkylreste substituiert sein kann, als Komponente B,
c) 0 bis 50 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere als Komponente C,

35 wobei die Gesamtmenge der Komponenten A, B und C 100 Gew.-% ergibt, wobei die Komponente A und ein Initiator vorgelegt und die Komponenten B und gegebenenfalls C kontinuierlich in das Polymerisationsgemisch zudosiert werden.

Es wurde gefunden, daß Copolymere mit den gewünschten Eigenschaften erhalten werden, wenn insbesondere das trans-Stilben vorgelegt wird und das Styrol in das Polymerisationsgemisch kontinuierlich zudosiert wird.

40 Der Anteil der Komponente A an den Monomeren beträgt vorzugsweise 10 bis 63 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%. Der Anteil der Komponente B beträgt vorzugsweise 37 bis 90 Gew.-%, insbesondere 70 bis 85 Gew.-%. Der Anteil der Komponente C beträgt vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0 bis 10 Gew.-%.

Als Komponente A wird 1,2-Diphenylethen eingesetzt, in dem die aromatischen Kerne durch bis zu 5, vorzugsweise bis zu 2 C_{1-12} , vorzugsweise C_{1-6} -Alkylreste substituiert sein können. Besonders bevorzugt liegen keine Substituenten vor. Die 1,2-Diphenylethen-Derivate werden bevorzugt in der trans-Form eingesetzt. Insbesondere wird trans-Stilben als
45 Komponente A eingesetzt.

Als Komponente B wird Styrol eingesetzt, in dem der aromatische Kern wie für die Komponente A beschrieben substituiert sein kann. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

Als Komponente C können beliebige weitere copolymerisierbare Monomere eingesetzt werden, die insbesondere anionisch polymerisiert werden können. Beispiele geeigneter Monomere der Komponente C sind Butadien, Isopren, α -Methylstyrol und Methyl(meth)acrylat.

Vorzugsweise liegen im wesentlichen nur Stilben und Styrol als Monomere vor.

Die Polymerisation kann mit beliebigen Polymerisationsstartern durchgeführt werden. Dabei ist eine radikalische, kationische oder anionische Polymerisation möglich. Bevorzugt wird die Polymerisation anionisch durchgeführt.

55 Die Polymerisationstemperatur beträgt dabei im allgemeinen 0 bis 130°C, bevorzugt 50 bis 90°C. Im allgemeinen wird unter isothermen Bedingungen, d. h. unter Konstanzhaltung der Polymerisationstemperatur polymerisiert. Man kann die Temperatur auch in dem Bereich von 0 bis 130°C, vorzugsweise von 30 bis 120°C ansteigen lassen. Besonders zweckmäßig ist es, zunächst isotherm zu polymerisieren und gegen Ende der Polymerisation, d. h. bei geringen Monomerkonzentrationen die Temperatur adiabatisch ansteigen zu lassen, um die Polymerisationszeiten kurz zu halten.

60 Die Polymerisation kann bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar durchgeführt werden. In der Regel wird sie bei Umgebungsdruck durchgeführt.

Die Reaktionszeiten liegen in der Regel im Bereich von 0,1 bis 24, vorzugsweise von 0,5 bis 12 und besonders bevorzugt von 1 bis 10 Stunden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Copolymere wird die Komponente A vorgelegt und die
65 Komponenten B und gegebenenfalls C während der Reaktion vorzugsweise nach einem Gradientenverfahren derart zudosiert, daß mit zunehmender Reaktionsdauer die zugegebene Menge an Monomeren der Komponente B pro Zeiteinheit im wesentlichen entsprechend der noch vorhandene Menge an Monomeren der Komponente A verringert wird. Durch diese Art der Umsetzung wird das Monomerenverhältnis während der gesamten Polymerisation annähernd konstant ge-

halten. Zur Steuerung des Zulaufgradienten kann vorteilhafterweise die Änderung des Brechungsindex, der eine Funktion des Monomerverhältnisses ist, ausgenutzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, in einer Reihe von Versuchen das Monomerverhältnis als Funktion des Umsatzes zu bestimmen und so eine entsprechende Eichkurve zu erhalten.

Die Umsetzung der genannten Monomere erfolgt vorteilhafterweise in einem inerten Lösungsmittel. Unter "inert" wird dabei verstanden, daß das Lösungsmittel nicht mit dem zur Initiierung der Reaktion üblicherweise verwendeten metallorganischen Initiator reagiert. Generell eignen sich Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel. Dabei kann es sich um aliphatische, cycloaliphatische wie auch aromatische Kohlenwasserstoffe handeln. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoff ausgewählt aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Xylol sowie Gemischen davon.

Es können auch Kohlenwasserstoffe verwendet werden, in denen das im Verlauf der Reaktion entstehende Copolymer nicht löslich ist. In diesem Fall kann man anstelle der Lösungspolymerisation eine Fällungspolymerisation oder unter Verwendung eines Dispergierhilfsmittels eine Dispersionspolymerisation durchführen. Als Reaktionsmedium für derartige Verfahrensvarianten eignen sich beispielsweise Butan, Pentan, n-Hexan, Isopentan, Heptan, Octan und Isooctan. Die Polymerisation wird im allgemeinen mittels metallorganischer Verbindungen initiiert (anionische Polymerisation). Bevorzugt werden Verbindungen der Alkalimetalle, insbesondere des Lithiums eingesetzt. Beispiele geeigneter Initiatoren sind Methylolithium, Ethyllithium, Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium und tert.-Butyllithium. Insbesondere wird sec-Butyllithium eingesetzt. Die metallorganische Verbindung wird in der Regel als Lösung in einem chemisch inerten Kohlenwasserstoff zugesetzt. Die Dosierung richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren und liegt in der Regel im Bereich von 0,002 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Monomeren.

Zur Erzielung höherer Polymerisationsgeschwindigkeiten können gegebenenfalls geringe Mengen polarer, aprotischer Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Diethylether, Diisopropylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldibutylether und Tetrahydrofuran. Das polare aprotische Lösungsmittel wird dem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel bei dieser Verfahrensvariante in der Regel in einer geringen Menge von 0,5 bis 5 Vol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Vol-% zugesetzt. Besonders bevorzugt ist THF.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung eines Copolymeren aus Styrol und trans-Stilben bei gleichzeitiger Vorlage beider Monomere

Ein 250 ml Rundkolben mit Inertgasanschluß und Septum wurde mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und im Stickstoffstrom inertisiert. Dann wurden 138,4 ml Ethylbenzol (120 g, 1,13 mol), und 19 g trans-Stilben (0,106 mol) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Die Lösung wurde anschließend durch Zugabe von sec-Butyllithium austitriert. Danach wurden 9,4 ml einer 0,32 molaren Lösung von sec-Butyllithium in Cyclohexan (0,003 mol) sowie 12,1 ml (11 g, 0,105 mol) Styrol, entsprechend eines vorausgerechneten Molekulargewichtes von 10 000 g/mol, zugegeben und 6 Stunden lang bei 70°C polymerisiert. Die lebende Lösung wurde durch Zugabe von Ethanol bis zur Farblosigkeit titriert und das Polymer anschließend durch Eintropfen der Polymerlösung in Ethanol ausgefällt. Das abfiltrierte weiße Pulver wurde mehrmals mit Ethanol gewaschen und 12 Stunden lang bei 100°C im Vakuum (1 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 13,59 g (45,3%), Stilbenanteil (¹³C-NMR) 9,2 Mol%, T_g (DSC) 110°C, Molmassen (GPC, Polystyrol-Eichung, g/mol): M_n 6637, M_w 8032, M (Peakmaximum) 7734.

Beispiel 2

Herstellung eines Copolymeren aus trans-Stilben und Styrol durch Vorlage von trans-Stilben und kontinuierliche Zudosierung von Styrol

Ein 1 l Glasreaktor mit Doppelmantel für Heizung und Kühlung und Ankerrührer wurde über mehrere Stunden mit einer refluxierenden Lösung von DPE/sec-Butyllithium in Cyclohexan inertisiert. Nach Ablassen der Reinigungslösung wurden 403,6 ml Toluol (350 g, 3,8 mol) und 95,1 g trans-Stilben (0,528 mol) vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Die Lösung wurde anschließend durch Zugabe von sec-Butyllithium austitriert. Danach wurden 3,0 ml einer 0,15 molaren Lösung von sec-Butyllithium in Cyclohexan (0,0015 mol) zugegeben. Anschließend wurden bei 80°C 60,5 ml (54,9 g, 0,527 mol) Styrol, entsprechend eines vorausgerechneten Molekulargewichtes von 100 000 g/mol, innerhalb von 3 Stunden kontinuierlich zudosiert und anschließend 2 Stunden nachgerührt. Die lebende Lösung wurde durch Zugabe von Ethanol bis zur Farblosigkeit titriert und das Polymer anschließend durch Eintropfen der Polymerlösung in Ethanol ausgefällt. Das abfiltrierte weiße Pulver wurde mehrmals mit Ethanol gewaschen und 12 Stunden lang bei 100°C im Vakuum (1 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 63,15 g (42,1%), Stilbenanteil (¹³C-NMR) 28 Mol-%, T_g (DSC) 129°C, Molmassen (GPC, Polystyrol-Eichung, g/mol): M_n 47900, M_w 120900, M (Peakmaximum) 104700.

Beispiel 3

In einem 250 ml-Glaskolben mit Stickstoff-Anschluß wurden 136,7 ml Ethylbenzol (118,6 g, 1,117 mol) und 19 g trans-Stilben (0,106 mol) vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Die Lösung wurde anschließend durch Zugabe von sec-Butyllithium austitriert. Danach wurden 1,8 ml einer 0,33 molaren Lösung von sec-Butyllithium in Cyclohexan (0,6 mmol) und 12,1 ml (11 g, 0,105 mol) Styrol entsprechend eines vorausgerechneten Molekulargewichtes von 50 000 g/mol, zugegeben und 5 Stunden lang bei 70°C polymerisiert. Die lebende Lösung wurde durch Zugabe von Ethanol bis zur Farblosigkeit titriert und das Polymer anschließend durch Eintropfen der Polymerlösung in Ethanol ausgefällt. Das abfiltrierte weiße Pulver wurde mehrmals mit Ethanol gewaschen und 12 Stunden lang bei 100°C im Vakuum (1 mbar) getrocknet.

DE 199 11 960 A 1

Ausbeute: 13 g (43,2%), Stilbenanteil (^{13}C -NMR) 9,2 Mol%, T_g (DSC) 124°C, Molmassen (GPC, Polystyrol-Eichung, g/mol): M_n 35420, M_w 45990.

Beispiel 4

In einem 1 l Glasreaktor wurden unter Inertgas 270,5 ml Ethylbenzol (234,6 g, 2,21 mol) und 95,1 g trans-Stilben (0,528 mol) vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Die Lösung wurde anschließend durch Zugabe von sec-Butyllithium in Cyclohexan (15 mmol) und 60,5 ml (54,9 g, 0,527 mol) Styrol in 12 Portionen im Abstand von 15 min. entsprechend eines vorausberechneten Molekulargewichtes von 10 000 g/mol, zugegeben und anschließend 75 min lang bei 70°C nachgerührt. Die lebende Lösung wurde durch Zugabe von Ethanol bis zur Farblosigkeit titriert und das Polymer anschließend durch Eintropfen der Polymerlösung in Ethanol ausgefällt. Das abfiltrierte weiße Pulver wurde mehrmals mit Ethanol gewaschen und 12 Stunden lang bei 100°C im Vakuum (1 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 92,85 g (61,9%), Stilbenanteil (^{13}C -NMR) 20,8 Mol%, T_g (DSC) 139°C, Molmassen (GPC, Polystyrol-Eichung, g/mol): M_n 5425, M_w 6435.

Beispiel 5

In einem 1 l Glasreaktor wurden unter Inertgas 383,1 ml Toluol (333,9 g, 3,01 mol) und 95,1 g trans-Stilben (0,528 mol) vorgelegt und auf 50°C erwärmt. Die Lösung wurde anschließend durch Zugabe von sec-Butyllithium aus- titriert. Danach wurden 10 ml einer 1,5 molaren Lösung von sec-Butyllithium in Cyclohexan (15 mmol) und 60,5 ml (54,9 g, 0,527 mol) Styrol in 12 Portionen im Abstand von 15 min. entsprechend eines vorausberechneten Molekularge- wichtes von 10 000 g/mol, zugegeben und anschließend 75 min lang bei 50°C nachgerührt. Die lebende Lösung wurde durch Zugabe von Ethanol bis zur Farblosigkeit titriert und das Polymer anschließend durch Eintropfen der Polymerlö- sung in Ethanol ausgefällt. Das abfiltrierte weiße Pulver wurde mehrmals mit Ethanol gewaschen und 12 Stunden lang bei 100°C im Vakuum (1 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 72,45 g (48,3%), Stilbenanteil (^{13}C -NMR) 20,6 Mol-%, T_g (DSC) 136°C, Molmassen (GPC, Polystyrol-Ei- chung, g/mol): M_n 8406, M_w 10660.

Beispiel 6

Ein 10 l Stahlkessel mit Doppelmantel für Heizung und Kühlung und MIG-Rührer wurde über Nacht mit Aktivlösung (sec-Butyllithium in Toluol mit 1,1-Diphenylethylen als Indikator) inertisiert. Nach Ablassen der Reinigungslösung wur- den 6916 ml Toluol (6028 g, 65,42 mol) und 641 g trans-Stilben (3,56 mol) vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Die Lösung wurde anschließend durch Zugabe von sec-Butyllithium austitriert. Danach wurden 30,9 ml einer 0,566 molaren Lösung von sec-Butyllithium in Cyclohexan (0,018 mol) zugegeben. Anschließend wurden bei 70°C 1222 ml (1109 g, 10,65 mol) Styrol, entsprechend eines vorausberechneten Molekulargewichtes von 100 000 g/mol, innerhalb von 5 Stun- den kontinuierlich zudosiert und anschließend 1 Stunde nachgerührt. Die lebende Lösung wurde durch Zugabe von Et- hanol bis zur Farblosigkeit titriert und ein Teil des Polymers anschließend durch Eintropfen der Polymerlösung in Etha- nol ausgefällt. Das abfiltrierte weiße Pulver wurde mehrmals mit Ethanol gewaschen und 12 Stunden lang bei 100°C im Vakuum (1 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1352,8 g (77,3%), Stilbenanteil (^{13}C -NMR) 13 Mol-%, T_g (DSC) 130°C, Molmassen (GPC, Polystyrol-Ei- chung, g/mol): M_n 75560, M_w 171 000, M (Peakmaximum) 171 800, Grenzviskosität (Toluol, 30°C) $[\eta] = 0,637 \text{ dl/g}$, Restmonomere nach GC: 1179 ppm Stilben, 163 ppm Toluol, Styrol nicht nachweisbar.

Beispiel 7

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 6 beschrieben (Wiederholung)

Ausbeute: 1258,2 g (71,9%), Stilbenanteil (^{13}C -NMR) 12,5 Mol%, T_g (DSC) 131°C, Molmassen (GPC, Polystyrol- Eichung, g/mol): M_n 71 600, M_w 176 700, M (Peakmaximum) 176 600, Grenzviskosität (Toluol, 30°C) $[\eta] = 0,666 \text{ dl/g}$, Restmonomere nach GC: 709 ppm Stilben, 237 ppm Toluol, Styrol nicht nachweisbar.

DE 199 11 960 A 1

TGA-Messungen an Copolymeren aus Styrol und Stilben

Produkt aus Beispiel	Comonomer im Polymer Gew.-%	Tg °C	TGA (Luft) °C	TGA (N ₂) °C
3	14,9	124	373	376
4	31,2	139	372	374
5	31	136	372	372

TGA: Thermogravimetrie, TGA-Gerät von Netzsch (TG 209). Heizrate: 10 K/min, Spülgas Luft oder Stickstoff, Probeneinwaage ca. 10 mg.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Copolymeren auf Basis von 1,2-Diphenylethen und Styrol durch Polymerisation der Monomere
 - 1 bis 63 Gew.-% 1,2-Diphenylethen, in dem die aromatischen Kerne durch bis zu 5 C₁₋₁₂-Alkylreste substituiert sein könne, als Komponente A,
 - 37 bis 99 Gew.-% Styrol, in dem der aromatische Kern durch bis zu 5 C₁₋₁₂-Alkylreste substituiert sein kann, als Komponente B,
 - 0 bis 50 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere als Komponente C,
 wobei die Gesamtmenge der Komponenten A, B und C 100 Gew.-% ergibt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente A und ein Polymerisationsstarter vorgelegt und die Komponenten B und gegebenenfalls C kontinuierlich in das Polymerisationsgemisch zudosiert werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere
 - 10 bis 63 Gew.-% trans-Stilben als Komponente A und
 - 37 bis 90 Gew.-% Styrol als Komponente B eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation anionisch durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 130°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel gearbeitet wird.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Xylol und Gemischen davon.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsstarter sec-Butyllithium eingesetzt wird.
- Copolymer, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- Verwendung der Copolymere gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Formkörpern, Fasern und Folien.

- Leerseite -